

**This Page Is Inserted by IFW Operations
and is not a part of the Official Record**

BEST AVAILABLE IMAGES

**Defective images within this document are accurate representation of
The original documents submitted by the applicant.**

Defects in the images may include (but are not limited to):

- **BLACK BORDERS**
- **TEXT CUT OFF AT TOP, BOTTOM OR SIDES**
- **FADED TEXT**
- **ILLEGIBLE TEXT**
- **SKEWED/SLANTED IMAGES**
- **COLORED PHOTOS**
- **BLACK OR VERY BLACK AND WHITE DARK PHOTOS**
- **GRAY SCALE DOCUMENTS**

IMAGES ARE BEST AVAILABLE COPY.

**As rescanning documents *will not* correct images,
please do not report the images to the
Image Problem Mailbox.**



MINISTÈRE DE L'INDUSTRIE

COPIE OFFICIELLE

ÉTABLIE A PARIS, LE 1^{er} AOÛT 1963

Pour le Chef de Division,

[Handwritten signature]

Le brevet français principal déposé le 29 Août 1978 sous le N° 78 24663 concerne la stabilisation de résines halogéno-vinylées vis à vis de la chaleur.

L'invention décrite dans le brevet principal se rapportait notamment à des adjuvants qui, utilisés conjointement avec des composés de l'étain rendaient les résines plus résistantes à la chaleur, aux chocs, et à la lumière.

Ce brevet résultait de la constatation que l'on pouvait obtenir une excellente stabilisation des résines renfermant un halogène notamment halogéno-vinylées par adjonction à des composés mono ou organostanniques, de nouveaux adjuvants constitués par des esters de mercaptoalkyles de forme générale RCOO-R'SH dans laquelle R est un alkyle ou alkényle, linéaire ou ramifié, aryle ou aralkyle renfermant au moins deux atomes de carbone, de préférence 6 à 38, et mieux 8 à 18, ce radical pouvant porter un second groupe carboxylique combiné ou non avec un second groupe -R'SH ; R' désigne un alkylène en C₂ à C₁₈, plus particulièrement en C₂ à C₆, cet alkylène pouvant avantageusement porter un ou plusieurs -OH. Dans le brevet principal il était montré que l'utilisation de telles combinaisons permettaient de diminuer dans des proportions importantes les quantités d'étain nécessaires, donc de réduire notablement les coûts des stabilisants.

L'auteur de la présente invention a découvert que les esters de mercaptoalkyle RCOO-R'SH, c'est à dire un ester d'acide organique dans lequel la fonction mercapto est liée à un atome de carbone du reste de cet ester, donnent avec des systèmes stabilisants dans la stabilisation des résines halogéno-vinylées, avec des systèmes stabilisants du polychlorure de vinyle, autres stabilisants à base d'étain ; conviennent particulièrement bien les stabilisants tels que les dérivés des métaux alcalins (sodium, potassium, des métaux alcalino-terreux (calcium, baryum) et d'autres métaux tels que magnésium, zinc, antimoine, ou leur mélange entre eux, ou avec divers additifs ; ces additifs peuvent être particulièrement des époxydes (huile de soja époxydée par exemple) des phosphites (triphenyl phosphites par exemple) et des anti-oxydants (-ter-butyl catéchol par exemple). Lorsqu'on utilise les métaux alcalins et alcalino-terreux et/ou du zinc, les dérivés métalliques qui conviennent particulièrement bien sont les carboxylates. On peut citer de façon non limitative les : laurate, stéarate, benzoate, caproate, caprylate, 2-éthyl-hexanoate, naphthénate, néoalcanoate, oléate. Cependant un certain nombre de dérivés tels que les carbonate, oxyde, sulfate peuvent également être avantageusement utilisés.

Lorsque l'antimoine est choisi comme métal, des résultats particulièrement avantageux sont obtenus lorsque les adjuvants R-COOR'SH sont utilisés conjointement avec les trimercaptides d'antimoine, ces trimercaptides pouvant être dérivés des mercaptans aliphatiques, des esters de mercaptoacides, ou des

esters de mercaptoalkyles.

Les dérivés métalliques et/ou les additifs peuvent être incorporés à la résine en des proportions pouvant varier entre 0,01 à 5 % du poids de la résine mise en oeuvre. Les esters R-COOR'SH peuvent être utilisés dans des proportions variant entre 0,1 à 5 % du poids de la résine, et surtout entre 0,5 et 2 %.

L'utilisation des mélanges stabilisants selon l'invention permet, à niveau de stabilisant identique, d'économiser de 20 à 95 % de la quantité de dérivés métalliques nécessaires, par rapport aux mêmes dérivés métalliques utilisés sans les adjuvants R-COOR'SH. La mise en oeuvre des ces adjuvants avec les composés métalliques s'effectue selon les mêmes modalités que celles décrites dans le brevet principal.

L'invention est illustrée non limitativement par les exemples qui suivent

EXEMPLES 1 à 3

Dans ces exemples des échantillons de chlorure de polyvinyle, stabilisé avec différents stabilisants sont soumis à des essais de coloration au chauffage. Pour cela on malaxe pendant 5 minutes à 180°C sur une calandreuse une composition comprenant :

- 100 parties en poids de chlorure de polyvinyle, connu sous la dénomination commerciale LACOVYL S/071/S de coefficient de viscosité K = 56

- x parties stabilisant - 0,5 parties de cire "E" (ester de l'acide montanique), qui constitue le stabilisant externe. La feuille de PVC ainsi obtenue est découpée en plaquettes de 1 cm. Ces plaquettes sont chauffées à 204°C dans une étuve thermostatée et les sont prélevées toutes les 5 minutes.



La couleur des échantillons prélevés varie selon le stabilisant utilisé, le temps.

Les résultats sont consignés dans les tableaux ci-dessous.

EXEMPLE 1

stabilisant x	0,6 parties stéarate calcium 0,4 parties stéarate zinc		
	0	5	10
Temps de chauffage à 204°C (en mn)			
Couleur	rose	jaune	noir

EXEMPLE 2

stabilisant x	$\left\{ \begin{array}{l} 0,6 \text{ parties stéarate calcium} \\ 0,4 \text{ parties stéarate zinc} \\ 1 \text{ partie stéarate de mercaptoéthyle} \end{array} \right.$		
Temps de chauffage à 204°C en (mn)	0	5	10
couleur	blanc	jaune très clair	noir

10 EXEMPLE 3

stabilisant x	$\left\{ \begin{array}{l} 0,6 \text{ parties stéarate calcium} \\ 0,4 \text{ parties stéarate zinc} \\ 2 \text{ parties stéarate de mercaptoéthyle} \end{array} \right.$		
Temps de chauffage à 204°C en (mn)	0	5	10
couleur	blanc	blanc	noir

15 Ces tableaux mettent en évidence que l'addition du stéarate de mercapto-éthyle améliore la coloration initiale du chlorure de polyvinyle, après 5 minutes de chauffage. Par contre, la décomposition brutale du chlorure de poly-éthyle après 10 minutes de chauffage, décomposition liée à la présence de zinc, n'améliore pas.



On opère comme dans les exemples précédents, mais en ajoutant dans la formulation de l'huile de soja époxydée.

EXEMPLE 4

stabilisant x	$\left\{ \begin{array}{l} 0,6 \text{ parties stéarate calcium} \\ 0,4 \text{ parties stéarate zinc} \\ 4 \text{ parties huile de soja époxydée} \end{array} \right.$			
Temps de chauffage à 204°C en (mn)	0	5	10	15
couleur	rose	jaune	brun-jaune	brun

35

EXEMPLE 5

stabilisant x	$\left\{ \begin{array}{l} 0,6 \text{ parties stéarate calcium} \\ 0,4 \text{ parties stéarate zinc} \\ 4 \text{ parties huile de soja époxydée} \\ 1 \text{ partie stéarate de mercaptoéthyle} \end{array} \right.$				
Temps de chauffage à 204°C en (mn)	0	5	10	15	20
couleur	blanc	jaune très clair	jaune clair	jaune	Noir

10

L'introduction de stéarate de méthyle améliore nettement la stabilité la coloration.

EXEMPLES 6 à 10

On opère comme dans les exemples précédents, mais on utilise des dérivés de l'antimoine à la place des dérivés du calcium ou du zinc.

Le stabilisant utilisé est soit du $\text{Sb}(\text{SCH}_2\text{CO}_2\text{-isooctyle})_3$ dénommé sous forme abrégée $\text{Sb}(\text{IOTC})_3$ utilisé seul, soit un mélange de ce sel d'antimoine avec des proportions variables de stéarate de mercaptoéthyle.

La coloration de la résine est observée dans chaque cas et l'on note le temps en minutes au bout duquel s'est produit le commencement de la coloration et celui qui correspond au brunissement de l'échantillon.

Dans chacun des exemples on donne un tableau des résultats dans lesquels sont indiquées les proportions pour cent en poids des produits qui composent l'huile de soja époxydée, par rapport au chlorure de polyvinyle.



stabilisant	x	jaune clair mn	jaune foncé mn
$\text{Sb}(\text{IOTC})_3$ ex. 6	0,07 p	2	12
$\text{Sb}(\text{IOTC})_3$ ex. 7	0,17 p	4	18
$\text{Sb}(\text{IOTC})_3$ ex. 8	0,35 p	8	27
$\text{Sb}(\text{IOTC})_3$ ex. 9	0,07 p	6	38
+stéarate de M.E.	2 p	-	-
$\text{Sb}(\text{IOTC})_3$ ex. 10	0,17 p	-	-
+stéarate de M.E.	1 p	8	35

35

Ce tableau permet de constater que le niveau de stabilisation obtenu avec 0,07 parties de $\text{Sb}(\text{IOTC})_3$ et 2 parties de stéarate de mercaptoéthyle est pratiquement équivalent à celui obtenu avec 0,35 parties de $\text{Sb}(\text{IOTC})_3$ seul. Il a donc été possible pour un même résultat d'utiliser 5 fois moins d'antimoine.

EXEMPLE 11

Cet exemple rend compte des effets favorables des compositions stabilisantes selon l'invention, sur la viscosité du chlorure de polyvinyle. Les déterminations relatives sont effectuées au moyen de l'appareil Brabender connu et décrit dans le brevet principal, et à l'aide duquel on mesure l'évolution dans le temps de la viscosité d'une résine de chlorure de polyvinyle.

Les mesures portent sur la résine chlorure de polyvinyle connue sous la dénomination commerciale S111 de constante de viscosité $K = 67$. La résine est additionnée de certains agents stabilisants dans les proportions suivantes :

Chlorure polyvinyle	100 parties en poids
TiO_2	1 partie en poids
$CaCO_3$	3 parties en poids
Cire E	0,8 parties en poids
Stéarate de mercaptoéthyle	x parties en poids

Les tests sont réalisés à 200°C avec une charge de chlorure de polyvinyle de 50 g ; la vitesse de rotation de l'appareil Brabender est fixée à 60t/mn.

Les courbes de la figure représentent le couple en m.kg en fonction du temps en minutes.

La courbe 1 correspond au mélange sans stéarate de mercaptoéthyle, la courbe 2 correspond à un mélange contenant 1 partie de stéarate de mercaptoéthyle et la courbe 3 à un mélange contenant 2 parties de stéarate de mercaptoéthyle.

On peut remarquer que la durée du plateau viscosimétrique est considérablement augmentée par adjonction de stéarate de mercaptoéthyle, ce qui constitue un grand avantage pour la transformation du PVC. Il n'est pas possible d'obtenir une telle amélioration par la seule augmentation de $CaCO_3$.

REVENDICATIONS

1.- Perfectionnement à la stabilisation à la chaux, aux chocs et à la lumière de résines renfermant un halogène, par adjonction de dérivés métalliques (alcalins, alcalino-terreux) du magnésium, du zinc, de l'antimoine ou leur mélange entre eux ou avec divers additifs qui consiste à incorporer en outre à la résine un adjuvant organique à fonction mercaptan, caractérisé en ce que cet adjuvant est un ester de mercaptoalkyle, c'est-à-dire un ester d'acide organique dans lequel la fonction mercaptan est liée à un atome de carbone du reste de cet ester.

2.- Perfectionnement suivant la revendication 1, caractérisé en ce que les additifs sont des époxydes, des phosphites, des anti-oxydants.

3.- Perfectionnement suivant la revendication 1, qui consiste à incorporer l'adjuvant d'ester, renfermant une fonction mercaptan dans le reste d'alcool, la résine stabilisée avec un ou plusieurs composés métalliques décrits dans la revendication 1, caractérisé en ce que la proportion de cet adjuvant est de 0,1 à 5 % et de préférence 0,5 à 2 % en poids de la résine.

4.- Perfectionnement suivant la revendication 3, caractérisé en ce que l'adjuvant, qui peut être formé par plusieurs esters, est ajouté à la résine simultanément avec le ou les composés métalliques, ou séparément.

5.- Adjuvant de stabilisation pour la réalisation du perfectionnement suivant une des revendications 1 à 4, caractérisé en ce qu'il est du type

$R'SH$ où R est un alkyle ou alkényle renfermant au moins 2 atomes de carbone de préférence de 8 à 18 C ou bien un aryle ou un aralkyle, ce R pouvant être un second groupe carboxylique ou un second groupement $-COOR'SH$, tandis que R' est un alkyle en C_1 à C_{18} pouvant porter un ou plusieurs $-OH$.

6.- Adjuvant suivant la revendication 5, caractérisé en ce que $RCOO-$ est un reste d'acide gras, en particulier caprylique, pélarгонique, caprique, undécanoïque, laurique, myristique, palmitique ou stéarique..

7.- Adjuvant suivant une des revendications 4 à 6, caractérisé en ce que le groupe $-R'SH$ dérive d'un mercaptoalkanol en C_2 à C_6 , en particulier de : mercapto-1-éthanol-2, mercapto-1 propanol-3, mercapto-1 hydroxy-2 propanol-3, ou mercapto-1 butanol-4.

8.- Composition stabilisante perfectionnée suivant une des revendications 1 à 7, caractérisée en ce qu'elle est constituée par du stéarate de calcium, éventuellement de l'huile de soja époxydée, et du stéarate de mercaptoéthyle.

9.- Composition stabilisante perfectionnée suivant une des revendications 1 à 7, caractérisée en ce qu'elle est constituée par des trimercaprides d'antimoine et du stéarate de mercaptoéthyle.

10.- Application d'un adjuvant ou d'une composition stabilisante suivant une des revendications 5 à 8, à la stabilisation du chlorure de polyvinyle, ou

d'un chlorure de polyvinyle modifié, caractérisée ce qu'elle est réalisée conformément à une des revendications 1 à 4.

5

7 feuillets

10

Société Anonyme dite :
SOCIÉTÉ NATIONALE ELF AQUITAINE (PRODUCTION)

Engel

15

20



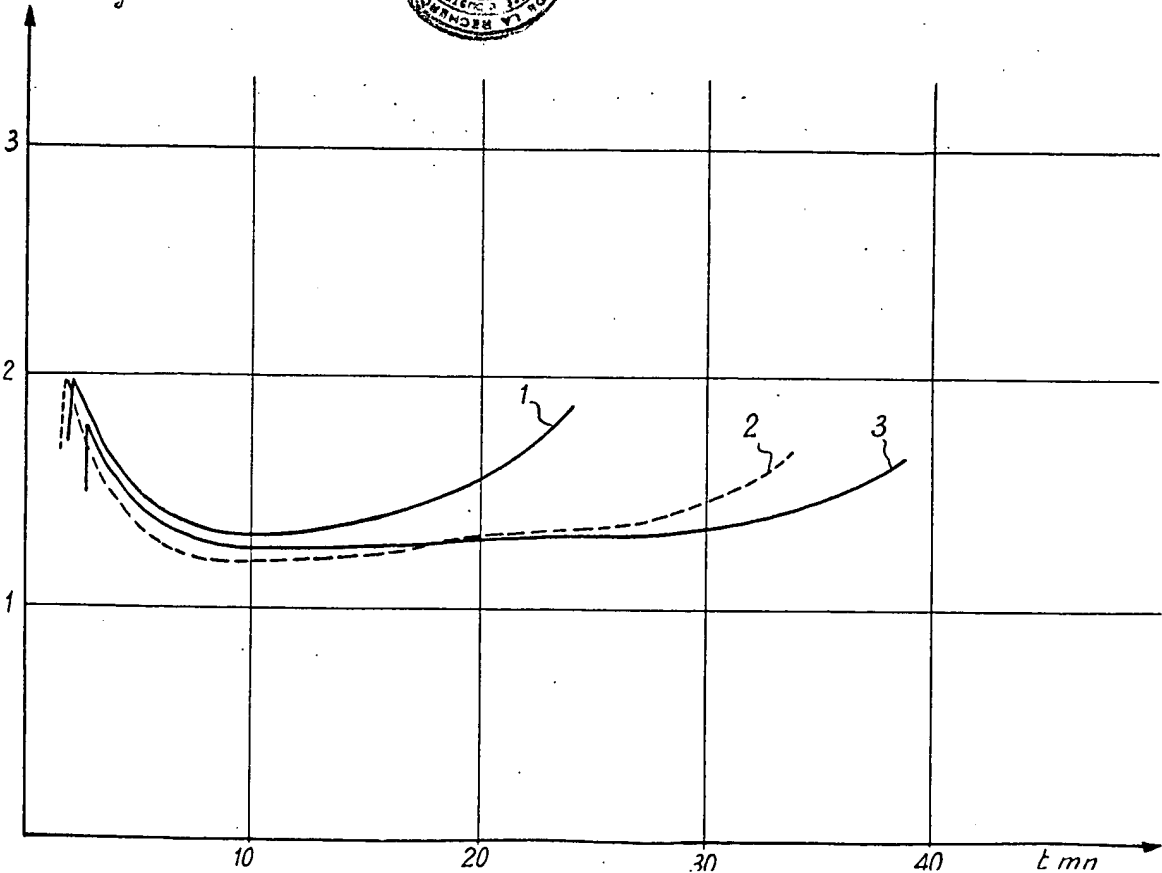
30

35

40



COUPLE m.kg



Engel